

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-057066**

(43)Date of publication of application : **01.03.1994**

(51)Int.Cl.

**C08L 23/26**  
**C08L 23/26**  
**B01J 13/00**  
**C08K 3/00**  
**C08L 29/04**  
**C09D129/04**  
**// B32B 27/28**

(21)Application number : **04-235350**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**

(22)Date of filing : **10.08.1992**

(72)Inventor : **TOKOO MAKIO**  
**TSUBOI TOSHIO**  
**AOYAMA AKEMASA**

## (54) AQUEOUS COMPOSITION AND LAMINATE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the aqueous composition composed of an aqueous dispersion of an ethylene-vinyl alcohol-based copolymer and an inorganic filler, useful as a wrapping film, a package, etc., for a food, etc., and capable of forming a laminate excellent in gas barrier properties.

**CONSTITUTION:** The aqueous composition is composed of (A) an aqueous dispersion containing (i) preferably 3 to 100 pts.wt. dispersant composed of a saponified material of a modified ethylene-vinyl ester copolymer having ionic groups and exhibiting 10 to 70mol% (preferably 20 to 60mol%) ethylene content and 80% or higher (especially preferably 95% or higher) saponification degree and (ii) 100 pts.wt. dispersed material composed of an ethylene-vinyl alcohol copolymer exhibiting 15 to 65mol% (preferably 20 to 55mol%) ethylene content and (B) an inorganic filler. In addition, the amount of the blended component (B) is preferably 1 to 50wt.% based on 99.95 to 3wt.% solid matter of the component (A).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **03.08.1999**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3333784**

[Date of registration] **26.07.2002**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The aquosity constituent which consists of ethylene content % [ % of 15–65 mols ] ethylene–vinyl alcohol system copolymer aquosity dispersion liquid, and an inorganic filler.

[Claim 2] The aquosity constituent which consists of aquosity dispersion liquid which have an ionicity radical, and which make a dispersibility stabilizer the denaturation ethylene–vinyl ester copolymer saponification object beyond 80 mol % whenever [ ethylene content % and saponification ], and make a dispersoid ethylene content % of the ethylene–vinylalcohol copolymer of 15–65 mols, and an inorganic filler. [ of 10–70 mols ]

[Claim 3] The aquosity constituent which consists of ethylene content % [ which has an ionicity radical / % of 15–65 mols ] aquosity dispersion liquid of an ethylene–vinyl alcohol system copolymer, and an inorganic filler.

[Claim 4] The layered product which has the coat layer obtained by applying the aquosity constituent of a publication and drying by the base material at any one term of claims 1–3.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the layered product excellent in the gas barrier nature which has the coat layer which applied and dried the aqueous constituent and this aqueous constituent which carried out inorganic substance filler combination with the aqueous dispersion liquid of an ethylene-vinyl alcohol system copolymer and which is used for the films for a package, containers, etc., such as food.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the ethylene-vinyl alcohol system copolymer (it is written as EVOH) which saponified the ethylene-vinyl ester copolymer saponification object, especially the ethylene-vinylacetate copolymer is extremely excellent in gas barrier nature, such as oxygen, a smell retaining property, or oilproof and chemical resistance, it is used suitable for the Plastic solid of the film for a package of the various package fields especially the film for food packing, a sheet, a container, etc., and attracts attention as charges of protective covering material, such as a surface of metal, paper, and wood.

[0003] Advanced gas barrier nature is demanded in the film for food packing for which antioxidizing of contents or maintenance of a scent is needed especially, a sheet, laminated material, a hollow container, etc. Moreover, the vinyl chloride wallpaper which consists of an elasticity vinyl chloride, the vinyl chloride leather, and the sheet require the cladding material which prevents the bleeding of a plasticizer. Then, filling these military requirements to altitude is widely carried out by preparing a inner layer, an outer layer, or an interlayer EVOH excellent in gas barrier nature, a smell retaining property, and oilproof and chemical resistance.

[0004] As an approach of generally forming an EVOH layer, the approach by melting extrusion or injection formation, the approach of laminating an EVOH film, etc. are enforced widely. On the other hand, the solution and aqueous dispersion liquid of EVOH are applied and the approach of drying is proposed. This approach attracts attention from the ability of a coat to be easily formed also in the thing of complicated configurations, such as that a coat with comparatively thin thickness can be formed, and a hollow container.

[0005] However, by the approach of applying the solution of EVOH, there are problems, such as a also economically disadvantageous thing — the solution of high concentration being fundamentally difficult to use it for hyperviscosity and a solvent set like a coat formation fault for organic solvents, such as dimethyl sulfoxide, or the partially aromatic solvent of a lot of alcohol and water, and the equipment for aggravation of the work environment by the vaporization of an organic solvent and recovery of an organic solvent is needed. On the other hand, it is thought that the approach of applying the aqueous dispersion liquid of EVOH is advantageous from the work environment of the above [ a solvent ] in a drainage system or the point of economical efficiency, and it is expected.

[0006] As aqueous dispersion liquid of EVOH, what carried out emulsification distribution of the usual EVOH under coexistence of the usual surface active agent or usual giant-molecule protective colloid, for example, polyethylene oxide, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, polyvinyl alcohol, etc. is proposed by JP,54-101844,A, JP,56-61430,A, etc. However,

blending an inorganic substance filler here is not indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is originated in order to cancel the fault of the above conventional techniques, this invention is excellent in the stability at the time of storage or use, and moreover, high-concentration-izing is possible for it, and it aims at offering the EVOH aquosity constituent which was moreover excellent in gas barrier nature, especially the gas barrier nature under high humidity.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by offering the aquosity constituent which consists of EVOH aquosity dispersion liquid and an inorganic filler.

[0009] Hereafter, this invention is explained concretely. In this invention, EVOH aquosity dispersion liquid are aquosity dispersion liquid which make EVOH a dispersoid, suitably, EVOH is made into a dispersoid and the aquosity dispersion liquid which make a distributed stabilizer EVOH which has an ionicity radical, and the aquosity dispersion liquid which make a dispersoid EVOH which has an ionicity radical are raised. Next, the aquosity dispersion liquid which are suitable aquosity dispersion liquid used by this invention and which make EVOH a dispersoid and make a distributed stabilizer EVOH which has an ionicity radical are explained.

[0010] The ionicity radical of EVOH which has the ionicity radical used as a distributed stabilizer includes the radical which dissociates underwater and shows ionicity, i.e., an anionic radical, a KAOCHIN nature machine, and a both-sexes radical. From the point of a distributed stabilization effect, an anionic radical is desirable.

[0011] As an anionic radical, radicals, such as a sulfonic acid, a sulfonate, a sulfate, a sulfate salt, phosphoric acid, phosphate, a carboxylic acid, and carboxylate, may be mentioned, and these acids and bases may be contained in coincidence. A sulfonic acid, a carboxylic acid, or this base is desirable at the point that the distributed stabilization effect is excellent, and especially a sulfonic acid or this base is desirable.

[0012] As a cationic radical, radicals, such as an amine and its salt, quarternary ammonium salt, a phosphonium salt, and sulfonium salt, are mentioned. A distributed stabilization effect has especially greatly desirable quarternary ammonium salt. As a both-sexes radical, aminocarboxylate (betaine mold), an aminosulfonic acid salt (sulfobetaine mold), an amino sulfate salt (sulfate betaine mold), etc. are mentioned.

[0013] Although the content of an ionicity radical is suitably chosen by within the limits with a distributed stabilization effect, 0.05–50–mol % is desirable from the point of a distributed stabilization effect to the EVOH component unit under this ion denaturation EVOH. further — desirable — 0.1–30–mol % — further 0.2–10–mol % is especially desirable 0.2–15–mol % A distributed stabilization effect is small, and the thing exceeding 50–mol % does not become a defect and have the water resisting property of the coat obtained by applying aquosity dispersion liquid and drying, and desirable gas barrier nature less than [ 0.05 mol % ]. Including other units which do not contain an ionicity radical during the ion denaturation EVOH in the range which does not spoil a distributed stabilization effect sharply does not interfere.

[0014] the presentation of the EVOH component under ion denaturation EVOH — an ethylene content — whenever [ 10–70 mol % and saponification ] — 80–mol % (whenever [ saponification / which is said by this invention ] shows whenever [ saponification / of a vinyl ester unit ] ) — it is desirable that it is above. the range where an ethylene content is suitable — more than 12 mol % — further — desirable — more than 15 mol % — further — it is more than 20 mol % Moreover, about an upper limit, it is less than [ 60 mol % ] suitable for a 65 mol % less or equal and a pan suitably. Moreover, whenever [ desirable saponification ] is more than 95 mol % at more than 90 mol % and a pan. Although later mentioned about whenever [ ethylene content / of EVOH of a dispersoid /, and saponification ], it and a near object are desirable in respect of a particle distribution stabilization effect. Whenever [ more desirable almost same ethylene content and saponification ] is desirable. Although especially a limit does not have the polymerization degree of the ion denaturation EVOH, 100 or more are desirable from the point of a distributed stabilization effect. Although especially constraint does not have the upper limit of polymerization degree, since the solution viscosity is high and dispersibility ability falls, as for

that not much too large, 2000 or less thing is usually used. The degree of polymerization of the ion denaturation EVOH is searched for here from the intrinsic viscosity measured at 30 degrees C among the water /phenol system partially aromatic solvent containing one mol [A.] ammonium thiocyanate (weight ratios 15/85).

[0015] As vinyl ester, ethylene, such as 3 formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, benzoic-acid vinyl, and vinyl acetate fluoride and vinyl pivalate, and copolymerization are possible, and although a monomer convertible into vinyl alcohol can be used by saponifying this copolymer, especially vinyl acetate is desirable.

[0016] About the structure of the ion denaturation EVOH, the so-called thing into which the ionicity radical was introduced at random is used suitably, and there is especially no constraint in the manufacture approach.

[0017] For example, after carrying out radical copolymerization of the monomer containing an ionicity radical to ethylene and vinyl ester and carrying out the addition reaction of the ionicity radical component to the approach of saponifying the vinyl ester unit in the copolymer subsequently obtained, and changing it per vinyl alcohol, the approach of making carry out the addition reaction of the ionicity radical component to an EVOH polymer, and introducing it into it, or an ethylene-vinyl ester copolymer, the method of saponifying the vinyl ester unit in this copolymer, and changing it per vinyl alcohol etc. is mentioned. Approaches, such as the polymerization, saponification, and an addition reaction, can be enforced by the well-known approach.

[0018] The thing in which radical homopolymerization which has a radical convertible into an ionicity radical or an ionicity radical as ethylene and vinyl ester, and an ionicity radical content monomer to copolymerize or radical copolymerization is possible can be used. The example is shown below.

[0019] As an omicron anionic radical content monomer sulfonic-acid anionic radical content monomer, these acid monomers etc. can be mentioned to the acrylamide system sulfonate monomer like 2-(meta) acrylamide-isobutane sulfonic-acid sodium (meta), the styrene system sulfonate monomer like a styrene sulfonic-acid potassium, the allyl compound system sulfonate monomer like sodium allylsulfonate and the vinyl sulfonates like sodium vinylsulfonate, or these ammonium salt monomer pans. Moreover, it is usable when the ester of these sulfonic acids also changes the ester after a polymerization into the salt or acid.

[0020] As a carboxylic-acid anionic radical content monomer, monochrome, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, an itaconic acid, and a fumaric acid, II, a polycarboxylic acid system vinyl monomer, its alkali-metal salt, ammonium salt, etc. are mentioned. Moreover, these ester can change the ester group after a polymerization into a base, and they are usable. [0021] The amino-group content (meta) acrylamide system monomer like omicron cationic radical content monomer aminopropyl acrylamide or methacrylamide, aminoethyl acrylate, the amino-group content (meta) acrylate like methacrylate, or its salt of polymerization nature is also good, and desirable. There is also little coloring of a polymer and especially the 4th class salt of the is desirable. For example, they are trimethyl acrylamide propyl ammonium chloride, triethyl METAKUOIRU ethylammonium bromide, etc.

[0022] These monomers are also also using it independently and using together. It is possible.

[0023] As an addition reaction to EVOH, the acetalization by the Michael addition reaction, ionicity radical content aldehyde, or ketone of an ionicity radical content vinyl monomer to the hydroxyl group or ketal-izing, addition of an ionicity radical content epoxy compound, addition of a carboxylic anhydride, esterification by the sulfuric acid, etc. are mentioned. Moreover, installation by the radical addition reaction of the low ionicity radical content monomer of radical homopolymerization nature, such as a maleic anhydride, etc. is mentioned.

[0024] Moreover, it is also possible to manufacture by carrying out the radical addition reaction of the low ionicity radical content monomer of radical homopolymerization nature, such as a maleic anhydride, to an ethylene-vinyl ester copolymer, saponifying subsequently, and changing a vinyl ester unit into vinyl alcohol.

[0025] EVOH which is the polymer of a dispersoid is the ethylene-vinylalcohol copolymer obtained copolymerization and by saponifying in vinyl ester, such as 3 ethylene, vinyl acetate,

formic-acid vinyl, propionic-acid vinyl, benzoic-acid vinyl, and vinyl acetate fluoride and vinyl pivalate, especially vinyl acetate, and it is desirable that an ethylene content is 15-65-mol %, and whenever [ saponification ] is a thing beyond 90 mol % Gas barrier nature becomes poor and what an ethylene content becomes poor [ the stability of aqueous dispersion liquid ] less than [ 15 mol % ], and exceeds 65-mol % does not have it. [ desirable ]

[0026] From the point of the stability of aqueous dispersion liquid, and gas barrier nature, 20-55-mol% of an ethylene content is desirable. Moreover, since gas barrier nature will become inadequate if it becomes less than [ 90 mol % ], whenever [ saponification ] needs to use the thing beyond 90 mol % The higher one of gas barrier nature is high, and more than 97 mol % of whenever [ saponification ] is desirably desirable to more than 95 mol % and a pan.

[0027] Since the reinforcement of a formation coat is low and what has the extremely low polymerization degree of EVOH of a dispersoid is not desirable, 700 or more things are usually used preferably 400 or more. It is advantageous that the thing which has high polymerization degree carries out spreading use as aqueous dispersion liquid, and it can usually be used to about 5000 thing. The polymerization degree of a dispersoid is searched for here from the intrinsic viscosity measured at 30 degrees C among water /phenol system partially aromatic solvent (weight ratios 15/85). moreover, the need — responding — the monomer in which the copolymerization of those other than ethylene and vinyl ester is possible — less than [ 5 mol % ] — you may copolymerize.

[0028] although the amount of the ion denaturation EVOH used which is a distributed stabilizer takes the class of ionicity radical, a content, etc. into consideration and is chosen suitably — the EVOH100 weight section of a dispersoid — receiving — the 2 – 200 weight section — 5 – 50 weight section is preferably [ it is desirable and ] desirable to a 3 – 100 weight section pan. It becomes [ if there are few amounts, distributed stability will become poor, and /when many / too /the gas barrier nature of a formation coat ] extremely inadequate and is not desirable.

[0029] There is no limit in the approach of distributing EVOH which is a dispersoid by making ion denaturation EVOH into a distributed stabilizer, and a well-known approach is usable.

[0030] For example, the solution of EVOH which is a dispersoid can be contacted under the water which is the nonsolvent of EVOH, and churning to the bottom of coexistence of the ion denaturation EVOH which is a distributed stabilizer, 3 micrometers or less of 2 micrometers or less of EVOH particles can be preferably deposited as a particle 1 micrometer or less the optimal, and aqueous dispersion liquid can be obtained by subsequently removing a solvent. In addition, the path of a particle is number average particle diameter here.

[0031] It is 20 % of the weight or more the optimal 15% of the weight or more still more preferably 10% of the weight or more preferably as solid content concentration. Although there is especially no limit in the upper limit of solid content concentration, since the neglect stability of aqueous dispersion liquid may become a defect a little if it becomes high concentration too much not much, 60 or less % of the weight is usually 40 or less % of the weight the optimal 50 or less % of the weight desirable still more preferably.

[0032] as a solvent, amines, such as phenols, such as trihydric alcohol, such as dihydric alcohol, such as monohydric alcohol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, ethylene glycol, and propylene glycol, and a glycerol, a phenol, and cresol, ethylenediamine, and trimethylene diamine, dimethyl sulfoxide, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone of these hydrated compounds, etc. are independent, for example — or two or more sorts can use it, being mixed. Especially desirable solvents are the partially aromatic solvent of alcoholic-drainage system, for example, water-methyl alcohol, water-normal propyl alcohol, water-isopropyl alcohol, etc.

[0033] Although the ion denaturation EVOH can be made to live together in the inside of the solution of EVOH which is a dispersoid, or underwater [ of nonsolvent ] or its both, it is desirable to make it live together in the solution of EVOH preferably.

[0034] The organic solvent in a solvent is removable by proper approaches, such as an evaporation method, an extraction method, or dialysis. Although the high thing of extent of removal is desirable, the organic solvent of a small rate may be made to remain on balance with economical efficiency.

[0035] Moreover, as an option, although it dissolves, if it is made low temperature, after carrying out the heating dissolution of EVOH of a dispersoid, and the ion denaturation EVOH of a distributed stabilizer at the solvent system which becomes insoluble, the approach of carrying out deposit distribution as a particle is also employable at an elevated temperature, by cooling the solution. It can consider as aquosity dispersion liquid by permuting the solvent by water after an appropriate time.

[0036] A partially aromatic solvent with independent or water of the inner alcohols of the solvent previously shown as a solvent system which dissolves at an elevated temperature and deposits at low temperature etc. can be used.

[0037] or [ contacting as an option the solution of EVOH which made the ion denaturation EVOH live together to nonsolvent furthermore ] — or the method of carrying out the particle which carried out deposit distribution a \*\* exception, and distributing the particle underwater under ion denaturation EVOH coexistence is also possible by cooling.

[0038] In this invention as a process of suitable aquosity dispersion liquid EVOH of a dispersoid, and EVOH which has the ionicity radical of a distributed stabilizer These common solvents, For example, dissolve in the partially aromatic solvent of water-alcohol at the bottom of churning, and the temperature of 50–75 degrees C, and it considers as a solution. Subsequently, by cooling (temperature of –10–30 degrees C), depositing, decentralizing an EVOH particle (emulsion-izing), removing alcohol under reduced pressure next (the temperature of 10–30 degrees C, a pressure 10 – 150mmHg), and carrying out the amount removal of requests of the water further The method of obtaining the aquosity dispersion liquid of desired \*\*\*\*\* is raised.

[0039] Although EVOH which introduced the ionicity radical at random is suitable as EVOH which has an ionicity radical as mentioned above, EVOH which has an ionicity radical at the end and has a cross-linking radical if needed further can also be used. With EVOH which has an ionicity radical at the end here For example, the alcohol which has a sulfonic group or its salt, a carboxylic-acid radical or its salt, ammonium, etc., The compound containing active groups, such as an aldehyde or a thiol, is made to live together as a chain transfer agent. Ethylene and vinyl ester are copolymerized and it is manufactured by the method of subsequently saponifying a vinyl ester unit, the approach of introducing the compound containing a sulfonic group or its salt, a carboxylic-acid radical or its salt, ammonium, etc. into the end of EVOH by the chemical reaction, etc. In these approaches, it is efficient and economical and the method of introducing an ionicity radical into an end, copolymerizing ethylene and vinyl ester under existence of the thiol containing a sulfonic group or its salt, a carboxylic-acid radical or its salt, ammonium, etc. as an approach of obtaining EVOH which shows the stability which was excellent as aquosity emulsification dispersion liquid, and subsequently saponifying are desirable.

[0040] Next, the aquosity dispersion liquid which are other suitable aquosity dispersion liquid used by this invention and which make a dispersoid EVOH which has an ionicity radical are explained. In this case, what has a sulfonic group or its base is desirable as an ionicity radical which mentioned especially the ionicity radical above as EVOH which has an ionicity radical, and EVOH introduced at random. The degree of polymerization is [ whenever /suitable ethylene content /in the case of making into a dispersoid EVOH which has these ionicity radicals /, and saponification /whenever /ethylene content /of \*\*\*\*\* EVOH /, and saponification ] the same as a degree of polymerization as the above-mentioned dispersoid.

[0041] Moreover, as EVOH which has the ionicity radical used as an above-mentioned distributed stabilizer or an above-mentioned dispersoid in this invention, a block or graft copolymer of an EVOH component and the component which has an ionicity radical can also be used. Moreover, the aquosity dispersion liquid which make a block or graft copolymer of the aquosity dispersion liquid and the EVOH component which make a block or graft copolymer of an EVOH component and a polyvinyl alcohol component a distributed stabilizer or a dispersoid in addition to the above-mentioned EVOH aquosity dispersion liquid, and a polyether component a distributed stabilizer or a dispersoid are also usable.

[0042] Thus, by making an inorganic filler blend with the obtained aquosity dispersion liquid, the aquosity constituent which was excellent in the gas barrier nature under high humidity can be obtained. As an inorganic filler, although water bloating tendency phyllosilicate, talc, a mica, clay,

a calcium carbonate, gypsum fibrosum, etc. are illustrated, among these since water degree of swelling phyllosilicate is suitable, this point is explained in full detail below here. In addition, an inorganic filler may be added during manufacture of EVOH aqueous dispersion liquid, and may be added after manufacture. The typical structure of water bloating tendency phyllosilicate is stratified phyllosilicate constituted considering the lap of the shape of a layer of [the sheet-like structure of a Si-O tetrahedron], and [the sheet-like structure of the octahedron of aluminum-O or Mg-O] as one unit (it is described as a flake below). And as for the size of the flake which is one unit of water bloating tendency phyllosilicate, spacing between the mean particle diameter of 1 micrometer or less and a flake (bottom spacing y) has about 20A or less about. The bloating tendency of the water bloating tendency phyllosilicate as used in the field of this invention means between flakes coordination, and absorption and the property which it swells, and a flake or its part distributes depending on the case, and generates colloid for water.

[0043] As a charge of a salt field of a water bloating tendency FIROKEI acid, it is synthetic mica and a montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, a sauconite, a SUCHIBUN site, etc. are illustrated by clay minerals, such as a smectite and a vermiculite, and the pan as an example of the former smectite. These may be natural things or could be compounded. A montmorillonite is desirable also the inside of these or a smectite, especially in it. Moreover, in obtaining the aqueous constituent which consists of the aqueous dispersion liquid and this phyllosilicate of EVOH, it is desirable that this phyllosilicate is the colloidal state of a drainage system sol. Moreover, even if this phyllosilicate is used independently, two or more kinds may be mixed.

[0044] Although there is especially no limit also about the approach of obtaining the aqueous constituent which consists of EVOH aqueous dispersion liquid and this phyllosilicate in the coat obtained by applying the aqueous constituent which it is important to distribute in the form of a particle where between the flakes of this phyllosilicate is separation and obtained dispersedly at least partially as mentioned above, and blended, and was obtained, and drying it is suitable to distribute during the ion denaturation EVOH in the condition that the aggregate or the local massive object of phyllosilicate is regarded almost as there being nothing from observation by optical microscope observation (one 10 times the scale factor of this).

[0045] In case the approach and EVOH aqueous dispersion liquid which blend with the bottom of churning the water dispersion and EVOH aqueous dispersion liquid of phyllosilicate which mixed water bloating tendency phyllosilicate under existence of water as an approach of acquiring the above-mentioned distributed condition, for example are created, it is mentioned using what blended these aqueous dispersion liquid and phyllosilicate etc. By furthermore carrying out the amount removal of requests of the water, the aqueous constituent of desired solid content concentration can be obtained.

[0046] the EVOH aqueous dispersion liquid (resin solid content) in the aqueous constituent of this invention, and an inorganic filler (as the blending ratio of coal (solid content), such as phyllosilicate, — 99.95 – 3 % of the weight of solid content of these aqueous dispersion liquid — receiving — the range of 0.05 – 97 % of the weight of inorganic fillers — suitably chosen out of 1 – 50% of the weight of the range still more suitably 0.1 to 80% of the weight.) If the rate of an inorganic filler is smaller than 0.05 % of the weight, since the amelioration effectiveness of the gas barrier nature of the coat layer obtained by applying this aqueous constituent and drying is low, it is not desirable. On the other hand, since the reinforcement of this coat layer will fall if 97 % of the weight is exceeded, it is not desirable.

[0047] Combination of alkaline-earth-metal compounds, such as alkali metal compounds, such as a sodium hydroxide, a sodium chloride, sodium acetate, a sodium sulfate, and a sodium nitrate, a calcium hydroxide, a calcium chloride, calcium acetate, a calcium sulfate, and a calcium nitrate, and the other electrolytes may be carried out 0.01 to 0.5% of the weight (opposite polymer) in order to reduce viscosity to the aqueous constituent of this invention. Before combination atomizes EVOH of a dispersoid, the back is available for it.

[0048] although the aqueous constituent of this invention is useful especially as a spreading ingredient which forms the coat of the outstanding gas barrier nature on a base material — the outstanding dynamic engine performance and chemical performance — employing efficiently —

other applications — for example, spray desiccation is carried out, and it can be made particle powder and can use for large areas; such as a binder, a vehicle, etc. of a coating or adhesives. [0049] It is possible to add a surfactant and protective colloid usual in the range which does not bar the purpose of this invention if needed in the aqueous constituent of this invention.

Moreover, the stabilizer and pigment to other aqueous dispersion liquid, light, or heat of resin etc., lubricant, an antifungal agent, or a film formation assistant can also be added. Moreover, although the distributed stabilizer of this invention is the optimal as the above mentioned distributed stabilizer of EVOH, it can be used also as a distributed stabilizer of other organic materials (resin) or an inorganic material.

[0050] As an approach of applying the aqueous constituent of this invention to a base material front face, the means of arbitration, such as the regurgitation from a casting head, a roll coat, an air knife coat, a gravure roll coat, a doctor roll coat, a doctor knife coat, a curtain flow coat, a spray, immersion, and brush coating, is illustrated. Thus, as an approach of drying and heat-treating the applied base material, a dry-heat-treatment method, for example, the infrared irradiating method, a hot-air-drying method, etc. are illustrated. These infrared exposures, hot air drying, etc. may be used independently, respectively, and can also be used together. Moreover, as for the temperature of desiccation and heat treatment, it is desirable that it is 30–180 degrees C, it is desirable about a lower limit, and is 80 degrees C or more the optimal. [ of 50 degrees C or more ] Moreover, the time amount of desiccation and heat treatment is 1 – 5 minutes desirable still more suitably [ 5 seconds – 10 minutes ]. It is free to process at low temperature during desiccation / heat treatment to make conditions, for example, temperature, fluctuate, for example, the beginning, and to raise temperature gradually etc. The coat which was excellent in gas barrier nature is formed in a base material front face by performing such desiccation and heat treatment.

[0051] In a base material front face, spreading desiccation, i.e., carry out an anchor coat, is desirable beforehand in adhesives by a dry lamination process etc. It will not be limited especially if the layer indirect arrival force is enough as adhesives for dry laminations. For example, the adhesives for dry laminates of a polyurethane system and a polyester system are mentioned. Moreover, corona discharge treatment, sputtering processing, high frequency processing, fire processing, chromate treatment, solvent etching processing, etc. and surface treatment that combined these may be performed to a base material front face.

[0052] The following are mentioned as a base material. The film of thermoplastics, for example, the biaxially oriented film which uses the homopolymer of a propylene as a principal component, The biaxially oriented film which uses as a principal component the nylon obtained considering the diamine component and adipic acids of epsilon caprolactam, such as a homopolymer, a hexamethylenediamine, and meta-xylylene diamine, as a main raw material, The biaxially oriented film which uses as a principal component ethylene glycol and the polyester obtained considering a terephthalic acid or naphthalene dicarboxylic acid as a main raw material, The film which consists of a polycarbonate obtained considering carbonic acid derivatives, such as bisphenol A and a phosgene, as a main raw material, The biaxially oriented film which consists of a polyvinylidene chloride to which the vinyl chloride was used as the main raw material, and copolymerization of a vinyl chloride, acrylonitrile, the acrylic ester (meta), etc. was carried out, The biaxially oriented film of the polystyrene to which the homopolymer of styrene and styrene were used as the main raw material, and copolymerization of a butadiene, the acrylonitrile, etc. was carried out, rolling, or a biaxial-stretching high density polyethylene film is mentioned.

[0053] Moreover, various mold goods other than the above-mentioned film (a sheet, a cup, bottle, etc.) are also mentioned as a suitable thing, and fiber aggregates (paper, a nonwoven fabric, textile fabrics, five lath casing, etc.), inorganic substances (cement etc.), a metal, the wallpaper made of polyvinyl chloride resin, the photographic printing paper, etc. are mentioned.

[0054] Moreover, it is 2–6 micrometers that the thickness of spreading, desiccation, and the coat after heat-treating is [ 1–10-micrometer ] 0.5–15 micrometers about the aqueous constituent of this invention the optimal desirable still more suitably.

[0055] Furthermore, there is especially no limit also about the configuration of the layered product containing the coat formative layer which consists of the base material and the aqueous

constituent of this invention which were obtained by the above-mentioned approach, a laminating can be conventionally carried out by the well-known approach, and it can be further made a multilayer. For example, an extrusion lamination process, the DORAIMI nation method, etc. are mentioned as these approaches.

[0056] Moreover, between layers, the usual approach of carrying out a laminating on both sides of the layer of adhesive resin is adopted in these lamination. That what is necessary is just what does not cause delamination in a practical use phase as adhesive resin, although especially limitation is not carried out, the denaturation olefin system polymer containing a carboxyl group which is made to combine unsaturated carboxylic acid or its anhydride with an olefin system polymer (for example, copolymer which makes polyolefines, such as polyethylene, polypropylene, and polybutene, and an olefin a subject) chemically (for example, addition Hanno, a graft reaction) for example, and is obtained is mentioned. One sort or two sorts of mixture specifically chosen from maleic-anhydride graft denaturation polyethylene, maleic-anhydride graft denaturation polypropylene, the maleic-anhydride graft denaturation ethylene-ethyl acrylate copolymer, and the maleic-anhydride graft denaturation ethylene-vinylacetate copolymer is mentioned.

Moreover, denaturation olefin system polymers [such as a glycidyl group and an alkoxysilane radical, ], such as a polymerization nature unsaturated compound which has glycidyl groups, such as glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, and a polymerization nature unsaturated compound which has a methacryloxy-propyl-trimethoxysilane radical, are mentioned. Two or more these functional groups may be combined. One sort or two sorts of mixture specifically chosen from glycidyl denaturation polyethylene, glycidyl denaturation polypropylene, a glycidyl denaturation ethylene-ethyl-acrylate copolymer, a glycidyl denaturation ethylene-vinylacetate copolymer, alkoxysilane denaturation polyethylene, alkoxysilane denaturation polypropylene, and an alkoxysilane denaturation ethylene-vinylacetate copolymer is mentioned. In addition, the polyester system resin which made the constituent a multiple-valued carboxylic acid, polyhydric alcohol, and hydroxycarboxylic acid is also mentioned as adhesive resin.

[0057] When adopting the dry laminate method, the same adhesives for dry laminates as the above-mentioned can be used, and it is not limited especially.

[0058] The containers (a bag, a cup, a tube, a tray, bottle, etc.) which consist of these layered products (a film, sheet, etc.) manufactured by these approaches are very suitable as the object for general food packing, the object for a drugs package, and an object for retort food packing.

[0059] Hereafter, although an example explains this invention, this invention does not receive a limit at all by this.

[0060]

[Example]

example 12-acrylamide-isobutane sulfonic-acid sodium — EVOH — receiving — 1.2-mol % — whenever [ ethylene content % of 33 mols, and saponification ] — the ion denaturation EVOH of 99.6-mol % and polymerization degree 800 [ by which random copolymerization was carried out ] Water/methyl alcohol which carries out content 10% of the weight (weight % of concentration is only described as % below) = addition mixing of 50/50 (weight ratio) of the partially aromatic solvent 50 weight sections (the weight section is only described as the section below) was carried out whenever [ ethylene content % and saponification ] at 99.5-mol the EVOH28 usual section of % and a degree of polymerization 1000 and the water 100 section, and the methyl alcohol 100 section, and the heating churning dissolution was carried out at 65 degrees C. [ of 32 mols ]

[0061] It cooled to 10 degrees C under churning of this solution, the particle was deposited, and dispersion liquid were obtained. Mean particle diameter was 0.7 micrometers. Subsequently, reduced pressure evaporation was carried out at 20 degrees C under churning of these dispersion liquid, and methyl alcohol was distilled off. Also in the methyl alcohol distilling-off process, most condensation of a particle was not seen, but was stable and obtained the aquosity dispersion liquid whose mean particle diameter is 0.7 micrometers and 26% of solid content concentration. Moreover, neglect stability was also good and, as for most condensation, even the shelf test on the 10th was not accepted at 40 degrees C.

[0062] On the other hand, it agitated after adding water so that it might become the water

dispersion of 1 % of the weight of concentration in a container with an agitator about the montmorillonite (Kunimine Industries; Inc., KUNIPIA - F) 3 section, and the colloid of a montmorillonite was adjusted.

[0063] Subsequently, it added under churning of the colloid of the montmorillonite of the above-mentioned aqueous dispersion liquid, and the aqueous constituent was obtained. Neglect stability was good. What applied the urethane system anchor coat agent (Oriental Morton AD335 A/CAT10) to the priming side of a biaxial-stretching polypropylene film (20 micrometers of thickness and Tokyo Cellophane paper) for this aqueous constituent as a base material was used, and it applied by the air knife coat method, and it dried and heat-treated for 5 minutes, and 110 degrees C of multilayer films were obtained. Then, when the oxygen barrier nature (OX-TRAN 10 /50A use of Modern Control, and a Measuring condition are 20 degrees C and 85%RH) of this multilayer film (3 micrometers of EVOH bed depths) was measured, the amounts of oxygen transparency are 8.1 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and showed barrier nature good as food packing material (the Measuring condition and unit of the amount of following and oxygen transparency are the same). moreover, from optical microscope observation (one 10 times the scale factor of this) of spreading of this aqueous constituent, the front face of the dry layer, and a cross section, saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and it was not stopped.

[0064] an example 22-acrylamide-isobutane sulfonic-acid potassium — EVOH — receiving — 0.3-mol % — whenever [ ethylene content % of 22 mols, and saponification ] — the partially aromatic solvent (10% of concentration) 50 section of water /ethylene alcoholic =40/60 of 99.6-mol % and a degree of polymerization 600 [ by which random copolymerization was carried out ] Whenever [ ethylene content % and saponification ], addition mixing was carried out at the partially aromatic solvent (10% of concentration) 140 section of water /ethyl alcohol =40/60 of the usual EVOH of a 99.4-mol % and a degree of polymerization 900, and the heating churning dissolution was carried out at 70 degrees C. [ of 27 mols ]

[0065] It cooled to 8 degrees C under churning of this solution, the particle was deposited, and dispersion liquid were obtained. Mean particle diameter was 0.5 micrometers. Subsequently, reduced pressure evaporation of these dispersion liquid was carried out under churning at 25 degrees C, and ethyl alcohol was distilled off. The aqueous dispersion liquid whose mean particle diameter is 0.5 micrometers and 23% of solid content concentration were obtained.

[0066] Next, it agitated after adding water so that it might become the water dispersion of 1 % of the weight of concentration in a container with an agitator about the montmorillonite (Kunimine Industries make, KUNIPIA - F) 1.7 section, and the colloid of a montmorillonite was adjusted. And it added under churning of the colloid of a montmorillonite to the above-mentioned aqueous dispersion liquid, and the aqueous constituent was obtained. Neglect stability was good.

[0067] example 3 sodium allylsulfonate — EVOH — receiving — 0.8-mol % — random copolymerization was carried out and the solution which added the water 1900 section to the ion denaturation EVOH250 section of 99.3-mol % and polymerization degree 400, and dissolved was adjusted whenever [ ethylene content % and saponification ]. [ of 25 mols ] The high-speed agitator having been immersed into this solution, and agitating by 5000rpm, whenever [ ethylene content % and saponification ], it was dropped at the solution 5000 section of 10% of concentration which dissolved the usual EVOH of 99.6-mol % and polymerization degree 1100 in the partially aromatic solvent of water /isopropyl alcohol =30/70, the particle was deposited, and dispersion liquid were obtained. [ of 27 mols ] Mean particle diameter was 0.9 micrometers.

[0068] Subsequently, reduced pressure evaporation of these dispersion liquid was carried out at 20 degrees C, isopropyl alcohol was distilled off, and the aqueous dispersion liquid whose mean particle diameter is 0.9 micrometers and 21% of solid content concentration were obtained. In the vacuum distillation process, there was also almost no hypertrophy of a particle and it was stable aqueous dispersion liquid.

[0069] Then, the aqueous constituent which blended the colloid (water dispersion of 1 % of the weight of concentration using the 65 sections) of a montmorillonite was obtained like the example 1, the same multilayer film was created, and measurement and observation were performed. the amounts of oxygen transparency were 6.3 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and barrier nature

good as food packing material was shown, and it was not stopped [ saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and ] in spreading of this aqueous constituent, and the dry layer.

[0070] whenever [ ethylene content % and saponification ], by making the EVOH300 section of a 99.6-mol % and a degree of polymerization 1000 into a distributed stabilizer, it mixed with the usual 99.5-mol EVOH1000 section of % and a degree of polymerization 1010, and the partially aromatic solvent 10000 section of water / methyl alcohol = 100/100, and the heating dissolution was carried out [ whenever / ethylene content % and saponification ]. [ which carried out addition installation of the 2-methacrylamide-isobutane sulfonic-acid sodium by the Michael addition reaction to the hydroxyl group of example 4EVOH ] [ of 33 mols ] [ 33 mols ]

[0071] It cooled to 15 degrees C under churning of this solution, the particle was deposited, and dispersion liquid were obtained. Subsequently, reduced pressure evaporation of these dispersion liquid was carried out, and methyl alcohol was distilled off. The aqueous dispersion liquid whose mean particle diameter is 0.8 micrometers and 22% of solid content concentration were obtained.

[0072] Then, the aqueous constituent which blended the colloid (water dispersion of 1 % of the weight of concentration using the 110 sections) of a montmorillonite was obtained like the example 1, the same multilayer film was created, and measurement and observation were performed. the amounts of oxygen transparency were 11.6 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and barrier nature good as food packing material was shown, and it was not stopped [ saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and ] in spreading of this aqueous constituent, and the dry layer.

[0073] example 5 itaconic-acid sodium — EVOH — receiving — 5.8-mol % — except having used the ion denaturation EVOH by which random copolymerization was carried out, by the same actuation as an example 1, the aqueous constituent which blended the colloid of a montmorillonite was obtained, the same multilayer film was created, and measurement and observation were performed. the amounts of oxygen transparency are 10.1 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and it was not stopped [ saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and ] in the layer which showed barrier nature good as food packing material, and applied this aqueous constituent and was dried. [0074] It measured by creating a multilayer film like the example 1 in the example of comparison 1 example 1 except having not blended the colloid of a montmorillonite. The amounts of oxygen transparency are 18.0cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and stopped at gas barrier nature lower than an example 1.

[0075] example 6 2-acrylamide-isobutane sulfonic-acid sodium — EVOH — receiving — 0.5-mol % — whenever [ ethylene content % and saponification ], addition mixing of the ion denaturation EVOH50 section of a 99.4-mol % and a degree of polymerization 1100 was carried out at the partially aromatic solvent 600 section of water / methyl alcohol = 30/70, and the heating churning dissolution was carried out at 65 degrees C. [ by which random copolymerization was carried out ] [ of 34 mols ]

[0076] It cooled to 10 degrees C under churning of this solution, the particle was deposited, and dispersion liquid were obtained. Mean particle diameter was 0.6 micrometers. Subsequently, reduced pressure evaporation was carried out under churning of these dispersion liquid, and methyl alcohol was distilled off. Also in the methyl alcohol distilling-off process, most condensation of a particle was not seen, but was stable and obtained the aqueous dispersion liquid of the ion denaturation EVOH whose mean particle diameter is 0.6 micrometers and 27% of solid content concentration. Moreover, neglect stability was also good and, as for most condensation, even the shelf test on the 10th was not accepted at 40 degrees C.

[0077] On the other hand, it agitated after adding water so that it might become the water dispersion of 1 % of the weight of concentration in a container with an agitator about the montmorillonite (Kunimine Industries, Inc., KUNIPIA - F) 5 section, and the colloid of a montmorillonite was adjusted.

[0078] Subsequently, it added under churning of the colloid of a montmorillonite to the aqueous dispersion liquid of the above-mentioned ion denaturation EVOH, and the aqueous constituent was obtained. Neglect stability was good. What applied the urethane system anchor coat agent

(Oriental Morton AD335 A/CAT10) to the priming side of a biaxial-stretching polypropylene film (20 micrometers of thickness and Tokyo Cellophane paper) by using this aqueous constituent as a base material was used, and it applied by the air knife coat method, and it dried and heat-treated for 5 minutes, and 110 degrees C of multilayer films were obtained. The amounts of oxygen transparency are 8.7 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and showed barrier nature good as food packing material (the Measuring condition and unit of the amount of following and oxygen transparency are the same). moreover, from optical microscope observation (one 10 times the scale factor of this) of spreading of this aqueous constituent, the front face of the dry layer, and a cross section, saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and it was not stopped.

[0079] an example 72-acrylamide-isobutane sulfonic-acid potassium — EVOH — receiving — 1.2-mol % — random copolymerization was carried out, whenever [ ethylene content % and saponification ], addition mixing of the ion denaturation EVOH50 section of 99.2-mol % and polymerization degree 800 was carried out at the partially aromatic solvent 600 section of water / isopropyl alcohol =30/70, and the heating churning dissolution was carried out at 70 degrees C. [ of 48 mols ] [0080] It cooled to 5 degrees C under churning of this solution, the particle was deposited, and dispersion liquid were obtained. Mean particle diameter was 0.7 micrometers. Subsequently, reduced pressure evaporation was carried out under churning of these dispersion liquid, and isopropyl alcohol was distilled off. Also in the isopropyl alcohol distilling-off process, most condensation of a particle was not seen, but was stable and obtained the aqueous dispersion liquid of the ion denaturation EVOH whose mean particle diameter is 0.7 micrometers and 23% of solid content concentration.

[0081] Next, it agitated after adding water so that it might become the water dispersion of 1 % of the weight of concentration in a container with an agitator about the montmorillonite (Kunimine Industries make, KUNIPIA - F) 5 section, and the colloid of a montmorillonite was adjusted. And it added under churning of the colloid of a montmorillonite to the aqueous dispersion liquid of the above-mentioned ion denaturation EVOH, and the aqueous constituent was obtained. Neglect stability was good.

[0082] example 8 sodium allylsulfonate — EVOH — receiving — 0.6-mol % — random copolymerization was carried out, whenever [ ethylene content % and saponification ], addition mixing of the ion denaturation EVOH50 section of 99.7-mol % and polymerization degree 700 was carried out at the partially aromatic solvent 500 section of water / isopropyl alcohol =40/60, and the heating churning dissolution was carried out at 75 degrees C. [ of 28 mols ] Agitating this solution with a high-speed agitator under churning in the 20-degree C partially aromatic solvent 200 section of water / isopropyl alcohol =20/80, the particle was deposited and dispersion liquid were obtained. Mean particle diameter was 0.9 micrometers. [0083] Subsequently, reduced pressure evaporation of these dispersion liquid was carried out at 20 degrees C, isopropyl alcohol was distilled off, and the aqueous dispersion liquid of the ion denaturation EVOH whose mean particle diameter is 0.9 micrometers and 20% of solid content concentration were obtained. In the vacuum distillation process, there was also almost no hypertrophy of a particle and it was stable aqueous dispersion liquid.

[0084] Then, the aqueous constituent which blended the colloid of a montmorillonite was obtained like the example 6, the same multilayer film was created, and measurement and observation were performed. the amounts of oxygen transparency were 6.5 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and barrier nature good as food packing material was shown, and it was not stopped [ saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and ] in spreading of this aqueous constituent, and the dry layer.

[0085] the Michael addition reaction to the hydroxyl group of example 9EVOH — 2-methacrylamide-isobutane sulfonic-acid sodium — EVOH — receiving — 1.0-mol % — whenever [ ethylene content % and saponification ], addition mixing of the ion denaturation EVOH50 section of a 99.5-mol % and a degree of polymerization 1000 was carried out at the partially aromatic solvent 400 section of water / ethyl alcohol =50/50, and the heating churning dissolution was carried out at 70 degrees C. [ which was introduced ] [ of 34 mols ] Distribution and distilling off of ethyl alcohol were carried out for this solution by the same approach as an

example 6, and the aquosity dispersion liquid of the ion denaturation EVOH whose mean particle diameter is 0.8 micrometers and 22% of solid content concentration were obtained.

[0086] Then, the aquosity constituent which blended the colloid of a montmorillonite was obtained like the example 6, the same multilayer film was created, and measurement and observation were performed. the amounts of oxygen transparency were 12.0 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and barrier nature good as food packing material was shown, and it was not stopped [ saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and ] in spreading of this aquosity constituent, and the dry layer.

[0087] example 10 itaconic-acid sodium — EVOH — receiving — 0.6-mol % — except having used the ion denaturation EVOH by which random copolymerization was carried out, by the same actuation as an example 6, the aquosity constituent which blended the colloid of a montmorillonite was obtained, the same multilayer film was created, and measurement and observation were performed. the amounts of oxygen transparency were 10.0 cc/m<sup>2</sup> and day-atm, and barrier nature good as food packing material was shown, and it was not stopped [ saw the aggregate or the local massive object of a montmorillonite, and ] in spreading of this aquosity constituent, and the dry layer. [0088]

[Effect of the Invention] The coat which the aquosity constituent of the high solid-content concentration excellent in the stability at the time of use is obtained according to this invention, and there is an advantage which problems, such as environmental contamination, do not have, either since it is aquosity, and was formed of spreading and desiccation on [ various ] the base material as explained above shows the outstanding gas barrier nature especially the gas barrier nature under high humidity, a smell retaining property, and oilproof and chemical resistance, and is useful as various objects for a package.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開平6-57066

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月 1 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D M	7107-4 J		
	L D B	7107-4 J		
B 0 1 J 13/00		B 6345-4 G		
C 0 8 K 3/00	K D Y	7242-4 J		
C 0 8 L 29/04				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-235350	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成 4 年(1992) 8 月10日	(72)発明者	床尾 万喜雄 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	坪井 俊雄 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	青山 明正 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 水性組成物および積層体

(57)【要約】

【構成】 エチレン-ビニルアルコール系共重合体の水性分散液および無機フィラーからなる水性組成物。

【効果】 本発明によれば使用時の安定性に優れた高固形分濃度の水性組成物が得られ、かつ水性であるため環境の汚染等の問題もない利点があり、また、各種基材上に塗布、乾燥により形成された皮膜は優れたガスバリアー性、とくに高湿度下におけるガスバリアー性、保香性および耐油・耐薬品性を示し、各種包装用として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含量15～65モル%のエチレンービニルアルコール系共重合体水性分散液と無機フィラーとからなる水性組成物。

【請求項2】 イオン性基を有する、エチレン含量10～70モル%、けん化度80モル%以上の変性エチレンービニルエステル共重合体けん化物を分散性安定剤とし、エチレン含量15～65モル%のエチレンービニルアルコール共重合体を分散質とする水性分散液と無機フィラーとからなる水性組成物。

【請求項3】 イオン性基を有するエチレン含量15～65モル%のエチレンービニルアルコール系共重合体の水性分散液と無機フィラーとからなる水性組成物。

【請求項4】 基材に、請求項1～3のいずれかひとつの項に記載の水性組成物を塗布、乾燥して得られる皮膜層を有する積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体の水性分散液と無機物フィラー配合した、水性組成物および該水性組成物を塗布、乾燥した皮膜層を有する、食品等の包装用フィルムや容器等に使用されるガスバリアー性に優れた積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エチレンービニルエステル共重合体けん化物、特にエチレンー酢酸ビニル共重合体をけん化したエチレンービニルアルコール系共重合体（EVOHと略記する）は、酸素等のガスバリアー性、保香性や耐油・耐薬品性に極めて優れているため、種々の包装分野の包装用フィルム、特に食品包装用フィルム、シート、容器等の成形体に好適に用いられ、また金属表面、紙、木材等の保護被覆用材料として注目されている。

【0003】特に内容物の酸化防止あるいは香りの保持が必要とされる食品包装用のフィルム、シート、積層物、中空容器等においては高度のガスバリアー性が要求されている。また軟質塩化ビニルからなる塩ビ壁紙、塩ビレザー、シート等では可塑剤のブリードを防止する被覆材が要求されている。そこでガスバリアー性、保香性、および耐油・耐薬品性に優れたEVOHを内層、外層あるいは中間層に設けることによってこれらの要求性能を高度に満たすことが広く実施されている。

【0004】一般にEVOH層を形成する方法としては、溶融押出あるいは射出形成による方法やEVOHフィルムをラミネートする方法等が広く実施されている。一方、EVOHの溶液や水性分散液を塗布し、乾燥する方法が提案されている。この方法は、比較的膜厚の薄い皮膜が形成できること、中空容器等の複雑な形状のものにも容易に皮膜が形成できることなどから注目される。

【0005】しかしながら、EVOHの溶液を塗布する

方法では基本的に高い濃度の溶液が高粘度のために使用困難なこと、溶剤がジメチルスルホキシド等の有機溶剤や多量のアルコールと水の混合溶剤のため、皮膜形成過程において有機溶剤の揮散による作業環境の悪化および有機溶剤の回収のための装置が必要になるなど、経済的にも不利なこと等の問題がある。これに対し、EVOHの水性分散液を塗布する方法は、溶剤が水系で上記の作業環境や経済性の点から有利と考えられ期待される。

【0006】EVOHの水性分散液としては、通常のEVOHを通常の界面活性剤あるいは通常の高分子保護コロイド、例えばポリエチレンオキシド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール等の共存下で乳化分散させたものが特開昭54-101844、特開昭56-61430等で提案されている。しかしながら、ここには無機物フィラーを配合することについては記載されてない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、貯蔵あるいは使用時の安定性が優れ、しかも高濃度化が可能で、しかもガスバリアー性、とくに高湿度下におけるガスバリアー性の優れたEVOH水性組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、EVOH水性分散液および無機フィラーからなる水性組成物を提供することによって達成される。

【0009】以下、本発明を具体的に説明する。本発明において、EVOH水性分散液とはEVOHを分散質とする水性分散液であり、好適には、EVOHを分散質とし、イオン性基を有するEVOHを分散安定剤とする水性分散液、イオン性基を有するEVOHを分散質とする水性分散液があげられる。次に、本発明で使用される好適な水性分散液である、EVOHを分散質とし、イオン性基を有するEVOHを分散安定剤とする水性分散液について説明する。

【0010】分散安定剤として使用されるイオン性基を有するEVOHのイオン性基は水中で解離しイオン性を示す基、すなわちアニオン性基、カチオン性基、両性基を包含する。分散安定化効果の点からはアニオン性基が好ましい。

【0011】アニオン性基としてはスルホン酸、スルホン酸塩、硫酸エステル、硫酸エステル塩、リン酸、リン酸塩、カルボン酸、カルボン酸塩等の基が挙げられ、またこれらの酸および塩基が同時に含まれていても良い。分散安定化効果が優れている点でスルホン酸あるいはカルボン酸または該塩基が好ましく、特にスルホン酸または該塩基が望ましい。

【0012】カチオン性基としてはアミンおよびその塩、第4級アンモニウム塩、フォスホニウム塩、スルホ

ニウム塩等の基が挙げられる。特に第4級アンモニウム塩が分散安定化効果が大きく好ましい。両性基としてはアミノカルボン酸塩（ベタイン型）、アミノスルホン酸塩（スルホベタイン型）、アミノ硫酸エステル塩（サルフェートベタイン型）等が挙げられる。

【0013】イオン性基の含量は分散安定化効果のある範囲内で適宜選択されるが、分散安定化効果の点から該イオン変性EVOH中のEVOH成分単位に対し0.05～50モル%が望ましい。さらに好ましくは0.1～30モル%、殊に0.2～15モル%、さらには0.2～10モル%が望ましい。0.05モル%未満では分散安定化効果が小さく、50モル%を超えるものは水性分散液を塗布、乾燥して得られる皮膜の耐水性、ガスバリアー性が不良になり好ましくない。イオン変性EVOH中に分散安定化効果を大幅に損なわない範囲でイオン性基を含まない他の単位を含むことは差し支えない。

【0014】イオン変性EVOH中のEVOH成分の組成はエチレン含量が10～70モル%、けん化度80モル%（本発明で言うけん化度はビニルエステル単位のけん化度を示す）以上であることが好ましい。エチレン含量の好適な範囲は12モル%以上、さらに好ましくは15モル%以上、さらには20モル%以上である。また上限については好適には65モル%以下、さらに好適には60モル%以下である。また好ましいけん化度は90モル%以上、さらには95モル%以上である。分散質のEVOHのエチレン含量およびけん化度については後述するが、それと近い物が粒子分散安定化効果の点で望ましい。より好ましくはほぼ同一のエチレン含量およびけん化度が望ましい。イオン変性EVOHの重合度は特に制限はないが、分散安定化効果の点から100以上が望ましい。重合度の上限は特に制約はないが、あまり大きなものはその溶液粘度が高く分散性能が低下するので通常2000以下のものが使用される。ここでイオン変性EVOHの重合度は1モル/リットルのチオシアン酸アンモニウムを含有する水/フェノール系混合溶剤（重量比15/85）中、30℃で測定した固有粘度より求められる。

【0015】ビニルエステルとしてはギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、三フッ化酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のエチレンと共重合可能で該共重合体をけん化することによりビニルアルコールに変換可能なモノマーが使用できるが、特に酢酸ビニルが好ましい。

【0016】イオン変性EVOHの構造に関してはいわゆるランダムにイオン性基が導入されたものが好適に使用され、その製造方法にはとくに制約はない。

【0017】例えば、イオン性基を含有するモノマーをエチレンおよびビニルエステルとラジカル共重合し、次いで得られた共重合体中のビニルエステル単位をけん化してビニルアルコール単位に変換する方法、EVOHポ

リマーにイオン性基含有成分を付加反応させて導入する方法、あるいはエチレンービニルエステル共重合体にイオン性基含有成分を付加反応させた後、該共重合体中のビニルエステル単位をけん化してビニルアルコール単位に変換する方法等が挙げられる。その重合、けん化および付加反応等の方法は公知の方法で実施できる。

【0018】エチレンおよびビニルエステルと共重合するイオン性基含有モノマーとしてはイオン性基あるいはイオン性基に変換可能な基を有するラジカル単独重合あるいはラジカル共重合可能なものが使用できる。その例を次に示す。

【0019】○アニオン性基含有モノマー  
スルホン酸アニオン性基含有モノマーとしては、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムのごとき（メタ）アクリルアミド系スルホン酸塩モノマー、スチレンスルホン酸カリウムのごときスチレン系スルホン酸塩モノマー、アリルスルホン酸ナトリウムのごときアリル系スルホン酸塩モノマー、またビニルスルホン酸ナトリウムのごときビニルスルホン酸塩、あるいはこれらのアンモニウム塩モノマーさらにはこれらの酸モノマー等を挙げられる。またこれらのスルホン酸のエステルも重合後エステルをその塩あるいは酸に変換することにより使用可能である。

【0020】カルボン酸アニオン性基含有モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などのモノ、ジ、ポリカルボン酸系ビニルモノマーやそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩等が挙げられる。またこれらのエステル類も重合後エステル基を塩基に変換することができ、使用可能である。

【0021】○カチオン性基含有モノマー  
アミノプロピルアクリルアミドあるいはメタクリルアミドのごときアミノ基含有（メタ）アクリルアミド系モノマー、アミノエチルアクリレートあるいはメタクリレートのごときアミノ基含有（メタ）アクリレートあるいはその塩が重合性も良好で好ましい。特にその第4級塩がポリマーの着色も少なく好ましい。例えばトリメチルアクリルアミドプロピルアンモニウムクロリドやトリエチルメタクロイルエチルアンモニウムブロミド等である。

【0022】これらのモノマーは単独で使用することも、また併用することも、可能である。

【0023】EVOHへの付加反応としては、その水酸基へのイオン性基含有ビニルモノマーのマイケル付加反応、あるいはイオン性基含有アルデヒドあるいはケトンによるアセタール化あるいはケタール化、イオン性基含有エポキシ化合物の付加、カルボン酸無水物の付加、また硫酸によるエステル化等が挙げられる。また無水マレイン酸等のラジカル単独重合性の低いイオン性基含有モノマーのラジカル付加反応による導入等が挙げられる。

【0024】またエチレンービニルエステル共重合体へ無水マレイン酸等のラジカル単独重合性の低いイオン性

基含有モノマーをラジカル付加反応させ、次いでけん化してビニルエステル単位をビニルアルコールに変換することにより製造することも可能である。

【0025】分散質のポリマーであるEVOHは、エチレンと酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、三フッ化酢酸ビニル、ビバリン酸ビニル等のビニルエステル、特に酢酸ビニルとを共重合、けん化することにより得られるエチレンービニルアルコール共重合体で、エチレン含量が15～65モル%、けん化度が90モル%以上のものであることが好ましい。エチレン含量が15モル%未満では水性分散液の安定性が不良となり、また65モル%を超えるものはガスバリアー性が不良となり、好ましくない。

【0026】水性分散液の安定性とガスバリアー性の点からはエチレン含量は20～55モル%が好ましい。またけん化度は90モル%未満になるとガスバリアー性が不十分になるので90モル%以上のものを使用する必要がある。けん化度は高い方がガスバリアー性が高く、望ましくは95モル%以上、さらには97モル%以上が好ましい。

【0027】分散質のEVOHの重合度は、極端に低いものは形成皮膜の強度が低く好ましくないので通常400以上好ましくは700以上のものが使用される。重合度の高いものは水性分散液として塗布使用することは有利であり、通常5000程度のもので使用できる。ここで分散質の重合度は水/フェノール系混合溶剤(重量比15/85)中、30℃で測定した固有粘度より求められる。また必要に応じてエチレンおよびビニルエステル以外の共重合可能なモノマーを5モル%以下共重合していてもよい。

【0028】分散安定剤であるイオン変性EVOHの使用量はイオン性基の種類、含有量等を勘案して適宜選択されるが、分散質のEVOH100重量部に対し2～200重量部、好ましくは3～100重量部さらに好ましくは5～50重量部が望ましい。量が少ないと分散安定性が不良となり、多すぎると形成皮膜のガスバリアー性が極端に不十分になることがあり好ましくない。

【0029】イオン変性EVOHを分散安定剤として分散質であるEVOHを分散させる方法に制限はなく、公知の方法が使用可能である。

【0030】例えば分散質であるEVOHの溶液を分散安定剤であるイオン変性EVOHの共存下にEVOHの非溶剤である水と攪拌下に接触させてEVOH粒子を3μm以下、好ましくは2μm以下、最適には1μm以下の微粒子として析出させ、次いで溶剤を除去することにより水性分散液を得ることができる。なおここで微粒子の径は数平均粒子径である。

【0031】固形分濃度としては好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、最適には20重量%以上である。固形分濃度の上限には特に制限はな

いが、あまり高濃度になりすぎると水性分散液の放置安定性がやや不良になる場合があるので、通常60重量%以下が好ましく、さらに好ましくは50重量%以下、最適には40重量%以下である。

【0032】溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコール、グリセリン等の3価アルコール、フェノール、クレゾール等のフェノール類、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等、あるいはこれらの含 waters 等が単独あるいは2種以上混合されて使用できる。特に好ましい溶剤はアルコールー水系の混合溶剤、例えば水-メチルアルコール、水-ノルマルプロピルアルコール、水-イソプロピルアルコール等である。

【0033】イオン変性EVOHは分散質であるEVOHの溶液中、あるいは非溶剤の水中、あるいはその両方に共存させることができるが、好ましくはEVOHの溶液中に共存させるのが望ましい。

【0034】溶剤中の有機溶剤は蒸発法、抽出法、あるいは透析法等の適宜な方法で除去することができる。除去の程度は高いことが望ましいが、経済性との兼ねいで小割合の有機溶剤を残存させてもよい。

【0035】また別の方法として、高温では溶解するが低温にすると不溶になる溶剤系に分散質のEVOHおよび分散安定剤のイオン変性EVOHを加熱溶解した後、その溶液を冷却することにより、微粒子として析出させる方法も採用できる。しかる後その溶剤を水と置換することにより水性分散液とすることができる。

【0036】高温で溶解し低温では析出する溶剤系としては先に示した溶剤の内アルコール類の単独あるいは水との混合溶剤等が使用できる。

【0037】さらに別の方法として、イオン変性EVOHを共存させたEVOHの溶液を非溶剤と接触させるかあるいは冷却することにより析出させた粒子を濾別し、その粒子をイオン変性EVOH共存下に水中に分散させる方法も可能である。

【0038】本発明において好適な水性分散液の製法としては、分散質のEVOHと分散安定剤のイオン性基を有するEVOHを、これらの共通溶剤、例えば水-アルコールの混合溶剤に攪拌下、温度50～75℃で溶解して溶液とし、次いで冷却(温度-10～30℃)し、EVOH粒子を析出して分散化(エマルジョン化)し、次に減圧下(温度10～30℃、圧力10～150mmHg)にアルコールを除去し、さらに水を所望量除去することによって、所望の固形分濃度の水性分散液を得る方法があげられる。

【0039】イオン性基を有するEVOHとしては、前述したとおり、イオン性基をランダムに導入したEVO

10

20

30

40

50

Hが好適であるが、末端にイオン性基を有し、さらに必要に応じ架橋性基を有するEVOHを使用することもできる。ここで末端にイオン性基を有するEVOHとは、例えばスルホン酸基またはその塩、カルボン酸基またはその塩、アンモニウム基等を有するアルコール、アルデヒドあるいはチオール等の活性基を含有する化合物を連鎖移動剤として共存させ、エチレンとビニルエステルとを共重合し、次いでビニルエステル単位をけん化する方法、またEVOHの末端にスルホン酸基またはその塩、カルボン酸基またはその塩、アンモニウム基等を含有する化合物を化学反応により導入する方法等により製造される。これらの方法の中で、経済的かつ効率よく、末端にイオン性基を導入し、水性乳化分散液としての優れた安定性等を示すEVOHを得る方法としては、スルホン酸基またはその塩、カルボン酸基またはその塩、アンモニウム基等を含有するチオールの存在下にエチレンとビニルエステルとを共重合し、次いでけん化する方法が好ましい。

【0040】次に本発明で使用する他の好適な水性分散液である、イオン性基を有するEVOHを分散質とする水性分散液について説明する。この場合イオン性基を有するEVOH、とくにイオン性基をランダムに導入したEVOHとしては、前述したイオン性基として、スルホン酸基またはその塩基を有するものが好ましい。これらのイオン性基を有するEVOHを分散質とする場合の、好適なエチレン含量、けん化度、重合度は前述の分散質として使用するEVOHのエチレン含量、けん化度、重合度と同じである。

【0041】また本発明においては前述の分散安定剤または分散質として使用されるイオン性基を有するEVOHとして、EVOH成分とイオン性基を有する成分のブロックまたはグラフト共重合体を使用することもできる。また前述のEVOH水性分散液以外にEVOH成分とポリビニルアルコール成分とのブロックまたはグラフト共重合体を分散安定剤または分散質とする水性分散液、EVOH成分とポリエーテル成分とのブロックまたはグラフト共重合体を分散安定剤または分散質とする水性分散液も使用可能である。

【0042】このようにして得られた水性分散液に無機フィラーを配合せしめることにより、高湿度下におけるガスバリアー性の優れた水性組成物を得ることができる。ここで無機フィラーとしては、水膨潤性フィロケイ酸塩、タルク、マイカ、クレイ、炭酸カルシウム、石膏などが例示されるが、このうち水膨潤度フィロケイ酸塩が好適であるので、以下この点について詳述する。なお無機フィラーはEVOH水性分散液の製造中に加えられても良いし、また製造後に加えられてもよい。水膨潤性フィロケイ酸塩の代表的な構造は、[Si-O四面体のシート状構造]と[Al-OまたはMg-Oの八面体のシート状構造]との層状の重なりを1つの単位（以下フ

レークと記す）として構成される層状フィロケイ酸塩である。そして、水膨潤性フィロケイ酸塩の1単位であるフレークのサイズは、およそ平均粒径1μm以下、フレーク間の間隔（底面間隔y）がおおよそ20オングストローム以下を有するものである。本発明でいう水膨潤性フィロケイ酸塩の膨潤性とはフレーク間に水を配位、吸収・膨潤し、場合によってはフレークあるいはその一部が分散しコロイドを生成する性質を言う。

【0043】水膨潤性フィロケイ酸の塩原料としてはスメクタイトやバーミキュライトなどの粘土鉱物、さらには合成マイカであり、前者のスメクタイトの具体例としてモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトなどが例示される。これらは天然のものであっても、合成されたものでもよい。これらの中でもスメクタイト、とくにその中でもモンモリロナイトが好ましい。また、EVOHの水性分散液と該フィロケイ酸塩からなる水性組成物を得るにあたり、該フィロケイ酸塩が水系ゾルのコロイド状態であることは好ましい。また、該フィロケイ酸塩は単独で用いられても、2種類以上が混用されてもよい。

【0044】EVOH水性分散液と該フィロケイ酸塩からなる水性組成物を得る方法についても特に制限はないが、前述したように該フィロケイ酸塩のフレーク間が少なくても部分的には分離、分散して得られる微粒子の形で分散することが重要であり、また配合して得られた水性組成物を塗布、乾燥して得られる皮膜において、光学顕微鏡観察（倍率10倍）による観察からフィロケイ酸塩の凝集物あるいは局所的な塊状物がほとんど皆無とみなされる状態でイオン変性EVOH中に分散していることが好適である。

【0045】上記の分散状態を得る方法としては、例えば水膨潤性フィロケイ酸塩を水の存在下に混合したフィロケイ酸塩の水分散液とEVOH水性分散液とを攪拌下に配合する方法、EVOH水性分散液を作成する際に該水性分散液とフィロケイ酸塩を配合したものを使用する等が挙げられる。さらに水を所望量除去することによって、所望の固形分濃度の水性組成物を得ることができる。

【0046】本発明の水性組成物におけるEVOH水性分散液（樹脂固形分）と無機フィラー（フィロケイ酸塩などの配合割合（固形分）としては、該水性分散液の固形分99.95～3重量%に対し、無機フィラー0.05～97重量%の範囲、好適には0.1～80重量%、さらに好適には1～50重量%の範囲から選ばれる。無機フィラーの割合が0.05重量%より小さいと、該水性組成物を塗布、乾燥して得られる皮膜層のガスバリアー性の改良効果が低いため好ましくない。一方、97重量%を越えると該皮膜層の強度が低下するため好ましくない。

【0047】本発明の水性組成物には粘度を低下させる目的で水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物、その他の電解質を0.01～0.5重量%（対ポリマー）配合してもよい。配合は、分散質のEVOHを微粒子化する前でも後でもよい。

【0048】本発明の水性組成物は優れたガスバリアー性の皮膜を基材上に形成する塗布材料として特に有用であるが、その優れた力学的性能や化学的性能を生かして、他の用途、例えば粉霧乾燥して微粒子粉末にした

り、また塗料や接着剤のバインダーやビヒクルなど広範囲に利用できる。  
【0049】本発明の水性組成物には、必要に応じて本発明の目的を妨げない範囲で通常の界面活性剤や保護コロイドを添加することは可能である。また他の樹脂の水性分散液、光あるいは熱等に対する安定剤、顔料、滑剤、防敵剤あるいは造膜助剤などを添加することもできる。また本発明の分散安定剤は前記したEVOHの分散安定剤として最適であるが、その他の有機材料（樹脂）や無機材料の分散安定剤としても使用することができ

る。  
【0050】本発明の水性組成物を基材表面に塗布する方法としては、キャストヘッドからの吐出、ロールコート、エアナイフコート、グラビアロールコート、ドクターロールコート、ドクターナイフコート、カーテンフローコート、スプレー、浸漬、刷毛塗りなど任意の手段が例示される。このように塗布された基材を乾燥・熱処理する方法としては乾熱処理法、たとえば赤外線照射法、熱風乾燥法などが例示される。これらの赤外線照射、熱風乾燥などはそれぞれ単独で使用してもよいし、また併用することもできる。また乾燥・熱処理の温度は30～180℃であることが好ましく、下限値については50℃以上が好ましく、最適には80℃以上である。また乾燥・熱処理の時間は5秒～10分が好ましく、さらに好適には1～5分である。乾燥・熱処理中は条件、たとえば温度を増減させること、たとえば最初は低温で処理し、徐々に温度を上昇させることなどは自由である。このような乾燥・熱処理を施すことによりガスバ

リアー性の優れた皮膜が基材表面に形成される。  
【0051】基材表面にはドライラミネーション法などにより接着剤を予め塗布乾燥、すなわちアンカーコートすることは好ましい。ドライラミネーション用接着剤としては層間接着力が充分であれば特に限定されるものではない。例えばポリウレタン系、ポリエステル系のドライラミネート用接着剤が挙げられる。また、基材表面にコロナ放電処理、スパッタリング処理、高周波処理、火災処理、クロム酸処理、溶剤エッチング処理などや、これらを組み合わせた表面処理を施しても構わない。

【0052】基材としては次のものが挙げられる。熱可塑性樹脂のフィルム、例えば、プロピレンのホモポリマーを主成分とする二軸延伸フィルム、ε-カプロラクタムのホモポリマーおよびヘキサメチレンジアミンおよびメタキシリレンジアミンなどのジアミン成分とアジピン酸を主原料として得られるナイロンを主成分とする二軸延伸フィルム、エチレングリコールとテレフタル酸やナフタレンジカルボン酸を主原料として得られるポリエステルを主成分とする二軸延伸フィルム、ビスフェノールAとホスゲンなどの炭酸誘導体を主原料として得られるポリカーボネートよりなるフィルム、塩化ビニルを主原料とし、塩化ビニル、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル等を共重合させたポリ塩化ビニリデンよりなる二軸延伸フィルム、スチレンのホモポリマーおよびスチレンを主原料としブタジエン、アクリロニトリル、等を共重合させたポリスチレンの二軸延伸フィルム、圧延または二軸延伸高密度ポリエチレンフィルム等が挙げられる。

【0053】また、上記フィルム以外の各種成形品（シート、カップ、ボトルなど）も好適なものとして挙げられ、また繊維集合体（紙、不織布、織布、ファイブラスケーシングなど）、無機物（セメントなど）、金属、ポリ塩化ビニル樹脂製壁紙、写真印画紙なども挙げられる。

【0054】また本発明の水性組成物を塗布、乾燥・熱処理したあとの皮膜の厚さは0.5～15μmであることが好ましく、さらに好適には1～10μm、最適には2～6μmである。

【0055】さらに、上記方法で得られた、基材と本発明の水性組成物からなる皮膜形成層を含む積層体の構成についても特に制限はなく、従来公知の方法で積層しさらに多層にすることができる。これらの方法として例えば、押出ラミネーション法、ドライミネーション法等が挙げられる。

【0056】また、これらの積層化にあたり層間には接着性樹脂の層をはさんで積層する通常の方法が採用される。接着性樹脂としては、実用段階でデラミネーションを起こさないものであればよく、特に限定はされないが、例えば不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンを主体とする共重合体）に化学的に（例えば付加反応、グラフト反応）結合させて得られる、カルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれた1種または2種の混合物が挙げられる。また、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど

のグリシジル基を有する重合性不飽和化合物、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン基を有する重合性不飽和化合物など、グリシジル基、アルコキシシラン基などの変性オレフィン系重合体が挙げられる。これらの官能基は複数組み合わせてもよい。具体的にはグリシジル変性ポリエチレン、グリシジル変性ポリブロピレン、グリシジル変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、グリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、アルコキシシラン変性ポリエチレン、アルコキシシラン変性ポリブロピレン、アルコキシシラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれた1種または2種の混合物が挙げられる。その他、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸を構成成分としたポリエステル系樹脂も接着性樹脂として挙げられる。

【0057】ドライラミネート法を採用する場合には、前述と同様のドライラミネート用接着剤が使用でき、特に限定されるものではない。

【0058】これらの方法により製造された該積層体（フィルム、シート等）から構成される容器（袋、カップ、チューブ、トレイ、ボトル等）は一般食品包装用、医薬品包装用、レトルト食品包装用として極めて好適である。

【0059】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれによってなんら制限を受けるものではない。

【0060】

【実施例】

実施例1

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムがEVOHに対し1.2モル%ランダム共重合されたエチレン含量33モル%、けん化度99.6モル%、重合度800のイオン変性EVOHを10重量%（以下濃度の重量%を単に%と記す）含有する水/メチルアルコール=50/50（重量比）の混合溶剤50重量部（以下重量部を単に部と記す）をエチレン含量32モル%、けん化度99.5モル%、重合度1000の通常のEVOH28部と水100部とメチルアルコール100部に添加混合し65℃で加熱攪拌溶解した。

【0061】この溶液を攪拌下に10℃まで冷却し、粒子を析出させ、分散液を得た。平均粒径は0.7μmであった。次いでこの分散液を攪拌下に20℃で減圧蒸発させメチルアルコールを留去した。メチルアルコール留去過程でも粒子の凝集はほとんど見られず安定で、平均粒子径が0.7μm、固形分濃度26%の水性分散液を得た。また放置安定性も良好で、40℃で10日の放置試験でも凝集はほとんど認められなかった。

【0062】一方、攪拌機付き容器にモンモリロナイト（クニミネ工業（株）、クニビア-F）3部を濃度1重量%の水分散液になるように水を添加後、攪拌し、モンモリロナイトのコロイドを調整した。

【0063】次いで、上記の水性分散液のモンモリロナイトのコロイドを攪拌下に添加し、水性組成物を得た。放置安定性は良好であった。この水性組成物を、基材として二軸延伸ポリブロピレンフィルム（膜厚20μm、東京セロハン紙（株））のプライマー処理面にウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）AD335A/CAT10）を塗布したものを使用し、エアナイフコート法により塗布して110℃、5分間乾燥・熱処理し、多層フィルムを得た。続いて該多層フィルム（EVOH層厚み3μm）の酸素バリアー性（Modern Control社のOX-TRAN 10/50A使用、測定条件は20℃、85%RH）を測定したところ、酸素透過量が、8.1cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材として良好なバリアー性を示した（以下、酸素透過量の測定条件および単位は同一である）。また、該水性組成物の塗布、乾燥した層の表面および断面の光学顕微鏡観察（倍率10倍）からは、モンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

【0064】実施例2

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウムがEVOHに対し0.3モル%ランダム共重合されたエチレン含量22モル%、けん化度99.6モル%、重合度600の水/エチレンアルコール=40/60の混合溶剤（濃度10%）50部をエチレン含量27モル%、けん化度99.4モル%、重合度900の通常のEVOHの水/エチルアルコール=40/60の混合溶剤（濃度10%）140部に添加混合し70℃で加熱攪拌溶解した。

【0065】この溶液を攪拌下で8℃まで冷却し、粒子を析出させ、分散液を得た。平均粒径は0.5μmであった。次いでこの分散液を25℃で攪拌下に減圧蒸発させエチルアルコールを留去した。平均粒子径が0.5μm、固形分濃度23%の水性分散液を得た。

【0066】次に、攪拌機付き容器にモンモリロナイト（クニミネ工業（株）製、クニビア-F）1.7部を濃度1重量%の水分散液になるように水を添加後、攪拌し、モンモリロナイトのコロイドを調整した。そして、上記の水性分散液にモンモリロナイトのコロイドを攪拌下に添加し、水性組成物を得た。放置安定性は良好であった。

【0067】実施例3

アリスルホン酸ナトリウムがEVOHに対し0.8モル%ランダム共重合され、エチレン含量25モル%、けん化度99.3モル%、重合度400のイオン変性EVOH250部に水1900部を加え溶解した溶液を調整した。この溶液中に高速攪拌機を浸漬し5000rpmで攪拌しながらエチレン含量27モル%、けん化度99.6モル%、重合度1100の通常のEVOHを水/イソブロピルアルコール=30/70の混合溶剤に溶解

した濃度10%の溶液5000部に滴下し、粒子を析出させ分散液を得た。平均粒径は0.9 $\mu$ mであった。

【0068】次いでこの分散液を20℃で減圧蒸発させイソプロピルアルコールを留去し、平均粒子径が0.9 $\mu$ m、固形分濃度21%の水性分散液を得た。減圧蒸留過程で粒子の肥大化もほとんどなく、安定な水性分散液であった。

【0069】続いて、実施例1と同様にして、モンモリロナイトのコロイド(65部を用いた濃度1重量%の水分散液)を配合した水性組成物を得て、同様の多層フィルムを作成し、測定、観察をおこなった。酸素透過量は6.3cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材として良好なバリアー性を示し、また、該水性組成物の塗布、乾燥した層にはモンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

#### 【0070】実施例4

EVOHの水酸基へのマイケル付加反応により2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを付加導入した、エチレン含量33モル%、けん化度99.6モル%、重合度1000のEVOH300部とを分散安定剤として、エチレン含量33モル%、けん化度99.5モル%、重合度1010の通常のEVOH1000部と水/メチルアルコール=100/100の混合溶剤10000部と混合し加熱溶解した。

【0071】この溶液を攪拌下に15℃まで冷却し、粒子を析出させ、分散液を得た。次いでこの分散液を減圧蒸発させメチルアルコールを留去した。平均粒子径が0.8 $\mu$ m、固形分濃度22%の水性分散液を得た。

【0072】続いて、実施例1同様にして、モンモリロナイトのコロイド(110部を用いた濃度1重量%の水分散液)を配合した水性組成物を得て、同様の多層フィルムを作成し、測定、観察をおこなった。酸素透過量は11.6cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材として良好なバリアー性を示し、また、該水性組成物の塗布、乾燥した層にはモンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

#### 【0073】実施例5

イタコン酸ナトリウムがEVOHに対し5.8モル%ランダム共重合されたイオン変性EVOHを用いた以外は実施例1と同様の操作により、モンモリロナイトのコロイドを配合した水性組成物を得て、同様の多層フィルムを作成し、測定、観察をおこなった。酸素透過量は10.1cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材として良好なバリアー性を示し、また、該水性組成物を塗布、乾燥した層にはモンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

#### 【0074】比較例1

実施例1でモンモリロナイトのコロイドを配合を行わなかった以外は実施例1と同様にして、多層フィルムを作成し測定をおこなった。酸素透過量は18.0cc/m

・day・atmであり、実施例1よりは低いガスバリアー性に留まった。

#### 【0075】実施例6

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムがEVOHに対し0.5モル%ランダム共重合されたエチレン含量34モル%、けん化度99.4モル%、重合度1100のイオン変性EVOH50部を水/メチルアルコール=30/70の混合溶剤600部に添加混合し65℃で加熱攪拌溶解した。

【0076】この溶液を攪拌下に10℃まで冷却し、粒子を析出させ、分散液を得た。平均粒子径は0.6 $\mu$ mであった。次いでこの分散液を攪拌下に減圧蒸発させメチルアルコールを留去した。メチルアルコール留去過程でも粒子の凝集はほとんどみられず安定で、平均粒子径が0.6 $\mu$ m、固形分濃度27%のイオン変性EVOHの水性分散液を得た。また放置安定性も良好で、40℃で10日の放置試験でも凝集はほとんど認められなかった。

【0077】一方、攪拌機付き容器にモンモリロナイト(クニミネ工業(株)、クニビアーF)5部を濃度1重量%の水分散液になるように水を添加後、攪拌し、モンモリロナイトのコロイドを調整した。

【0078】次いで、上記のイオン変性EVOHの水性分散液にモンモリロナイトのコロイドを攪拌下に添加し、水性組成物を得た。放置安定性は良好であった。この水性組成物を基材として二軸延伸ポリプロピレンフィルム(膜厚20 $\mu$ m、東京セロハン紙(株))のブライマー処理面にウレタン系アンカーコート剤(東洋モートン(株)AD335A/CAT10)を塗布したものを使用し、エアナイフコート法により塗布して110℃、5分間乾燥・熱処理し、多層フィルムを得た。酸素透過量は8.7cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材として良好なバリアー性を示した(以下、酸素透過量の測定条件および単位は同一である)。また、該水性組成物の塗布、乾燥した層の表面および断面の光学顕微鏡観察(倍率10倍)からは、モンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

#### 【0079】実施例7

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウムがEVOHに対し1.2モル%ランダム共重合され、エチレン含量48モル%、けん化度99.2モル%、重合度800のイオン変性EVOH50部を水/イソプロピルアルコール=30/70の混合溶剤600部に添加混合し70℃で加熱攪拌溶解した。

【0080】この溶液を攪拌下に5℃まで冷却し、粒子を析出させ、分散液を得た。平均粒径は0.7 $\mu$ mであった。次いでこの分散液を攪拌下に減圧蒸発させイソプロピルアルコールを留去した。イソプロピルアルコール留去過程でも粒子の凝集はほとんど見られず安定で、平均粒子径が0.7 $\mu$ m、固形分濃度23%のイオン変性

EV OHの水性分散液を得た。

【0081】次に、攪拌機付き容器にモンモリロナイト（クニミネ工業（株）製、クニビアーF）5部を濃度1重量%の水分散液になるように水を添加後、攪拌し、モンモリロナイトのコロイドを調整した。そして、上記のイオン変性EV OHの水性分散液にモンモリロナイトのコロイドを攪拌下に添加し、水性組成物を得た。放置安定性は良好であった。

#### 【0082】実施例8

アリスルホン酸ナトリウムがEV OHに対し0.6モル%ランダム共重合され、エチレン含量28モル%、けん化度99.7モル%、重合度700のイオン変性EV OH50部を水/イソプロピルアルコール=40/60の混合溶剤500部に添加混合し75℃で加熱攪拌溶解した。この溶液を攪拌下に20℃の水/イソプロピルアルコール=20/80の混合溶剤200部中に高速攪拌機で攪拌しながら、粒子を析出させ、分散液を得た。平均粒径は0.9μmであった。

【0083】次いでこの分散液を20℃で減圧蒸発させイソプロピルアルコールを留去し、平均粒子径が0.9μm、固形分濃度20%のイオン変性EV OHの水性分散液を得た。減圧蒸留過程で粒子の肥大化もほとんどなく、安定な水性分散液であった。

【0084】続いて、実施例6同様にして、モンモリロナイトのコロイドを配合した水性組成物を得て、同様の多層フィルムを作成し、測定、観察をおこなった。酸素透過量は6.5cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材料として良好なバリアー性を示し、また、該水性組成物の塗布、乾燥した層にはモンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

#### 【0085】実施例9

EV OHの水酸基へのマイケル付加反応により2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム

\*ムをEV OHに対し1.0モル%導入した、エチレン含量34モル%、けん化度99.5モル%、重合度1000のイオン変性EV OH50部を水/エチルアルコール=50/50の混合溶剤400部に添加混合し70℃で加熱攪拌溶解した。この溶液を実施例6と同様の方法で分散およびエチルアルコールの留去を実施し、平均粒子径が0.8μm、固形分濃度22%のイオン変性EV OHの水性分散液を得た。

【0086】続いて、実施例6同様にして、モンモリロナイトのコロイドを配合した水性組成物を得て、同様の多層フィルムを作成し、測定、観察をおこなった。酸素透過量は12.0cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材料として良好なバリアー性を示し、また、該水性組成物の塗布、乾燥した層にはモンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

#### 【0087】実施例10

イタコン酸ナトリウムがEV OHに対し0.6モル%ランダム共重合されたイオン変性EV OHを用いた以外は実施例6と同様の操作により、モンモリロナイトのコロイドを配合した水性組成物を得て、同様の多層フィルムを作成し、測定、観察をおこなった。酸素透過量は10.0cc/m<sup>2</sup>・day・atmで、食品包装材料として良好なバリアー性を示し、また、該水性組成物の塗布、乾燥した層にはモンモリロナイトの凝集物あるいは局所的な塊状物はみとめられなかった。

#### 【0088】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば使用時の安定性に優れた高固形分濃度の水性組成物が得られ、かつ水性であるため環境の汚染等の問題もない利点があり、また、各種基材上に塗布、乾燥により形成された皮膜は優れたガスバリアー性、とくに高湿度下におけるガスバリアー性、保香性および耐油・耐薬品性を示し各種包装用として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C09D 129/04

// B32B 27/28

識別記号

PET

102

庁内整理番号

6904-4J

6122-4F

FI

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年2月13日(2001.2.13)

【公開番号】特開平6-57066

【公開日】平成6年3月1日(1994.3.1)

【年通号数】公開特許公報6-571

【出願番号】特願平4-235350

【国際特許分類第7版】

C08L 23/26 LDM  
LDB

B01J 13/00

C08K 3/00 KDY

C08L 29/04

C09D 129/04 PET

// B32B 27/28 102

【F I】

C08L 23/26 LDM  
LDB

B01J 13/00 B

C08K 3/00 KDY

C08L 29/04

C09D 129/04 PET

B32B 27/28 102

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月3日(1999.8.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含量15～65モル%のエチレンービニルアルコール系共重合体水性分散液と無機フィラーからなる水性組成物。

【請求項2】 イオン性基を有する、エチレン含量10～70モル%、けん化度80モル%以上の変性エチレンービニルエステル共重合体けん化物を分散安定剤とし、

エチレン含量15～65モル%のエチレンービニルアルコール系共重合体を分散質とする水性分散液と無機フィラーからなる水性組成物。

【請求項3】 イオン性基を有するエチレン含量15～65モル%のエチレンービニルアルコール系共重合体の水性分散液と無機フィラーとからなる水性組成物。

【請求項4】 基材の少なくとも片面に請求項1～3のいずれか1つの項に記載の水性組成物を塗布し、乾燥して得られる積層体。

【請求項5】 基材の少なくとも片面に、請求項1～3のいずれか1つの項に記載の水性組成物を塗布、乾燥して皮膜層を形成することを特徴とする積層体の製法。